

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/36354 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B41M 5/00**

[DE/DE]; Kreuzkoppel 21 a, 24943 Flensburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/12116**

KATO, Makato [DE/DE]; Merkurstrasse 89, 24943 Flensburg (DE). LERIUS, Karsten [DE/DE]; Ulchoi 3, 24960 Munkbrarup (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Oktober 2001 (19.10.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, H, HR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

100 54 219.0 1. November 2000 (01.11.2000) DR

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG GMBH** [DE/DE]; Husumer Strasse 12, 24941 Flensburg (DE).

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **STORK, Gerhard**



(54) Title: PRINTING MEDIUM FOR THE INKJET PRINTING METHOD

(54) Bezeichnung: AUFZEICHNUNGSMATERIAL FÜR DAS TINTENSTRAHL-DRUCKVERFAHREN

(57) **Abstract:** A printing medium for the inkjet printing method is disclosed, with a substrate and an ink acceptor layer, which is applied to at least one side of the substrate, whereby said ink acceptor layer comprises an amine-epichlorohydrin condensation product and an inorganic pigment. Said medium is characterised in that the ink acceptor layer comprises at least one ink fixing agent, composed of an amine-epichlorohydrin condensation product with a mid-value molecular weight, the inorganic pigment is present at at least 80 wt. %, with a particle size in a range between 6 and 12 µm and the ink fixing agent to pigment ratio is in a range from 1.2 to 1.6. The invention further relates to a method using the novel printing medium for imaging by means of the discontinuous inkjet printing method.

(57) **Zusammenfassung:** Ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren wird vorgestellt mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, dadurch gekennzeichnet, daß - die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht, - das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und - das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1:2 bis 1:6 liegt. Die Erfindung betrifft ferner ein das neue Aufzeichnungsmaterial nutzendes Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahldruck-Verfahren.

**WO 02/36354 A1**

## Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens einer Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein das neue Aufzeichnungsmaterial nutzendes Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahl-Druckverfahren.

Auf der Basis von Aminverbindungen und Epihalohydrinen hergestellte Reaktionsprodukte sind als Hilfsmittel für die Tintenempfangsschichten von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien bekannt.

Zur Verbesserung der Wasserunempfindlichkeit von mittels Tintenstrahl-Druckern erzeugten Druckbildern, die sich durch hervorragende Druckqualität auszeichnen sollen, schlägt beispielsweise die JP-A-11 277 888 ein Hilfsmittel mit einem linearen kationischen Harz vor, das als Reaktionsprodukt einer sekundären Amin enthaltenden Aminkomponente mit einer anderen mindestens zwei Aminogruppen und ein Epihalohydrin enthaltenden Aminkomponente gebildet ist.

Inhalt der JP-A-11 277 887 ist ebenfalls ein die Wasserbeständigkeit steigerndes Hilfsmittel mit gegenüber der vorstehend diskutierten Schrift geänderter Strukturformel des linearen kationischen Harzes und vergleichbarer Wirkung, die jedoch lt. Beschreibungstext erweitert ist um die Reduzierung des sogenannten „Ink-Bleedings“ bei mittels Tintenstrahl-Druckern erzeugten Druckbildern. In beiden vorstehend diskutierten Schriften wird die Viskosität der jeweils das vorgeschlagene Hilfsmittel enthaltenen 20%-igen wässrigen Lösung mit 50 bis 500 m Pa·s (B-Type; 30°C) angegeben.

Aufgabe der JP-A-10 152 544 ist es, ein Tintenstrahl-Aufzeichnungspapier zur Verfügung zu stellen, das bei mit wässrigen Tinten erzeugten Druckbildern nur ein geringfügiges „Ink-Bleeding“ zuläßt und darüber hinaus eine hohe Farbkonzentration und eine hervorragende Wasserbeständigkeit der Druckbilder ermöglicht. Gelöst werden soll die Aufgabe durch einen Zusatz zur Beschichtungsmasse in Form eines verzweigten kationischen Harzes, das als Reaktionsprodukt von Ammoniak mit mindestens einem bevorzugt primären, sekundären oder tertiären Amin und einem Epihalohydrin vorliegt. Als Amin wird ferner Polyalkylenpolyamin sowie Alkanolamin bevorzugt. Die Viskosität der 10%-igen wässrigen

serigen Lösung dieses kationischen Harzes beträgt 1 bis 30 m Pa·s, gemessen nach Brookfield (60 rpm / 25°C).

Mit dem Ziel, ein Produktionsverfahren für Tintenstrahl-Aufzeichnungspapiere vorzustellen, auf denen die Farbtröpfchen wässriger Tinte nur gering verlaufen und auf denen Druckbilder mit hoher Farbdichte und hervorragender Wasserresistenz ermöglicht werden, schlägt die JP-A-09 240 139 den Auftrag eines verzweigten kationischen Harzes vor, der als Reaktionsprodukt eines Polyalkylen-Polyamins mit einem Epichlorhydrin und gegebenenfalls ferner mit einer aliphatischen Aminkomponente gebildet ist. Die Viskosität einer das vorgeschlagene kationische Harz beinhaltenden 10%-tigen wässrigen Lösung wird mit 30 m Pa·s angegeben, gemessen nach Brookfield (60 rpm / 25°C).

Den vorne diskutierten Schriften ist als Lehre zu entnehmen, die als Hilfsmittel zu nutzenden kationischen Harze geeigneterweise in mittelmolekular-linearer bzw. niedermolekular-verzweigter Form auszuwählen. Dagegen sind diesen Schriften weder Hinweise auf mögliche Mengenverhältnisse der kationischen Harze zu in den Tintenempfangsschichten vorhandenen Pigmenten zu entnehmen, noch auf besonders einzustellende Eigenschaften jener Pigmente.

Entsprechend der EP-A-0 914 962 soll die hervorragende Tintenstrahl-Aufzeichnungseigenschaft und die überlegene Offset-Bedruckbarkeit eines Aufzeichnungsmaterials mit dessen besonders gut gebundener Oberfläche erreicht werden, die überdies eine hohe Wasserbeständigkeit auszeichnet. Gemäß den Ausführungen dieser Schrift wird die Aufgabe mit einem linearen kationischen Harz in der Tintenempfangsschicht gelöst, wobei als Beispiele dieses kationischen Harzes u.a. Dimethylamin-Epichlorhydrin-Polykondensationsprodukte genannt werden. Neben dem kationischen Harz enthält die Tintenempfangsschicht ferner Bindemittel und gegebenenfalls Pigmente. Der Schrift sind dabei keinerlei Hinweise auf vorteilhafte Eigenschaften der Pigmente in der Tintenempfangsschicht zu entnehmen. Auch offenbart diese Schrift keine vorteilhaften Mischungsverhältnisse des kationischen Harzes zu anderen Bestandteilen der Tintenempfangsschicht.

Schließlich offenbart die EP-A-0 602 326 ein quartäres Salz eines linearen Dimethylamin-Epichlorhydrin-Adduktes mit einem zwischen 2 und 2000 liegenden Polymerisationsgrad als niedermolekulares Tintenfixiermittel in der Aufzeichnungsschicht eines Tintenstrahl-Aufzeichnungspapiers. In Kombination mit einem (Meth)-Acrylamid-diallylamin-

chen Lehren hinsichtlich der erfindungswesentlichen Komponentenauswahl und dem Verhältnis dieser Komponenten zueinander, insbesondere auch in ihren bevorzugten Ausführungsformen. Die beiden Lagen weisen auch die gleichen Hilfskomponenten entsprechend den dieser Schrift zu entnehmenden Offenbarungen auf.

Wird die Tintenempfangsschicht nur einlagig ausgebildet, empfiehlt sich eine flächenbezogene Masse dieser Schicht zwischen 4 und 15 g/m<sup>2</sup>, wobei besonders ein Bereich zwischen 5 und 10 g/m<sup>2</sup> und ganz besonders ein Bereich zwischen 7 und 9 g/m<sup>2</sup> bevorzugt wird.

Es wird bevorzugt, daß zwischen Substrat und der einzigen bzw. in bevorzugter Ausführungsform der ersten Lage der Tintenempfangsschicht mindestens eine Präparationsschicht angeordnet ist, die eine flächenbezogene Masse bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 g/m<sup>2</sup> aufweist. Die Präparationsschicht kann als einfacher Stärkeauftrag ausgebildet sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial auf der Seite, die der Seite mit der Tintenempfangsschicht gegenüberliegt, eine Rückseitenbeschichtung, die als Tintenempfangsschicht, aber auch als einfacher Stärkeauftrag ausgebildet sein kann. Gerade als Stärkeauftrag dient er dazu, eine gute Griffigkeit zu gewährleisten, damit keine Transportschwierigkeiten in den Tintenstrahldruckern zu beklagen sind. Auch ist mit Hilfe eines einfachen Stärkeauftrags eine verbesserte Bedruckbarkeit insbesondere im Offset-Druckverfahren zu erzielen. Der als Rückseitenbeschichtung ausgebildete Stärkeauftrag weist bevorzugt eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 g/m<sup>2</sup> auf.

Insbesondere wird bevorzugt, daß das Substrat eine Papierbahn ist.

Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahldruck-Verfahren mit einer Aufzeichnungstinte auf Pigmentbasis und mit einem Aufzeichnungsmaterial. Dabei umfaßt das Aufzeichnungsmaterial ein Substrat und eine Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält und wobei

- die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,

Es ist möglich, daß die Tintenempfangsschicht als Tintenfixiermittel ausschließlich ein mittelmolekulares verzweigtes Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt aufweist. Entsprechend den Erkenntnissen dieser Erfindung ist auch der gleichzeitige Einsatz weiterer Tintenfixiermittel zusätzlich zu dem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt möglich, wobei sich hier – ohne darauf beschränkt zu sein – eine oder mehrere der folgenden Verbindungen, ausgewählt aus Polydiallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, kationische Polyacrylamide, kationische Polyacrylate, Polyvinylamine, Polyethylenimin und Polydicyandiamiden anbieten, sofern diese weiteren Tintenfixiermittel bezogen auf die Gesamtmenge des Tintenfixiermittels in einer 30 Gew.-%, insbesondere in einer 10 Gew.-% nicht überschreitenden Menge vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Gesamtanteil von Tintenfixiermittel in der Tintenempfangsschicht in einem Bereich zwischen 5 und 30 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich zwischen 5 und 20 Gew.-%, liegt, wobei dieser Gesamtanteil beim Auftrag von Tintenempfangsschichten mit hoher flächenbezogener Masse innerhalb des obigen Bereichs tendenziell eher zur unteren Grenze gewählt werden kann. Weitere Komponenten wie beispielsweise Natronlauge, optische Aufheller und Entschäumer, ohne darauf beschränkt zu sein, sind nach Notwendigkeit zugegeben und machen bis zu 5 Gew.-% an der Tintenempfangsschicht aus, wobei sich die einzelnen Anteile in der Tintenempfangsschicht zu 100 Gew.-% ergänzen.

Um dem Anforderungsspektrum überzeugend gerecht zu werden, sollte die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht nicht zu gering gewählt werden, da sonst die Naßwischfestigkeit zu stark abnimmt und genauso das „Ink-Bleeding“ in einem zu geringen Maße reduziert werden kann. Nach oben ist die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht in erster Linie aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten begrenzt.

In zahlreichen Versuchen zeigte es sich als vorteilhaft, die Tintenempfangsschicht in zwei übereinander positionierten Lagen auszubilden, wobei eine untere Lage mit dem Substrat oder mit einer auf das Substrat aufgebrachten Präparationsschicht gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in Verbindung steht während eine obere Lage auf die untere Lage aufgebracht ist. Besonders gute Ergebnisse können erzielt werden, sofern die erste Lage eine flächenbezogene Masse zwischen 4 und 12 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt zwischen 6 und 8 g/m<sup>2</sup>, und die zweite Lage eine flächenbezogene Masse zwischen 2 und 10 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt zwischen 4 und 6 g/m<sup>2</sup> aufweist. Für die beiden Lagen gelten grundsätzlich die glei-

bedeutend schlechter ist. Der Einsatz von Polyethylenimin bzw. Polydicyandiamiden verbietet sich aufgrund einer vergrößerten Vergilbungsneigung von Aufzeichnungsmaterialien, die diese kationischen Polymere aufweisen.

Das erfindungsgemäße Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis zwischen 1 : 2 bis 1 : 6 wird einerseits beschränkt durch eine verstärkt abnehmende Naßwischfestigkeit, die bei größeren Mengen an Tintenfixiermittel jenseits eines Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisses von 1 : 2 nicht mehr zu akzeptieren ist, und andererseits durch ein zunehmend schlechter werdendes „Ink-Bleeding“-Verhalten, das bei kleineren Mengen an Tintenfixiermittel jenseits eines Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisses von 1 : 6 als nicht mehr überzeugend abzulehnen ist.

Entsprechend den Ergebnissen der dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen erkannten die Erfinder, daß besonders gute Eigenschaften des neuen Aufzeichnungsmaterials vorliegen, wenn das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von einschließlich 1 : 3 bis einschließlich 1 : 5,5 – bezogen auf die Gewichtsprozente von Pigment und Tintenfixiermittel in der Tintenempfangsschicht – liegt, wobei sich erneut die Gewichtsprozente auf alle in der Tintenempfangsschicht eingebundenen Tintenfixiermittel bzw. Pigmente beziehen.

Die Tintenempfangsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials umfaßt einen Anteil aus Bindemittel und Co-Bindemittel in einem Bereich von 10 bis 55 Gew.-%. Besonders bewährt haben sich dabei wässrige Polymer-Dispersionen von Ethylen-Vinylacetat sowie insbesondere Styrolbutadienlatex, Polyacrylate sowie Lösungen von teil- oder vollständig verseiftem Polyvinylalkohol, die allein oder auch in Kombination eingesetzt werden.

Der Pigmentanteil der Tintenempfangsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials liegt in einem Bereich zwischen 30 und 70 Gew.-%. Es ist bevorzugt, wenn das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12  $\mu\text{m}$  vorliegt, bestimmt als D50-Wert (Malvern). Dabei haben sich besonders Aluminiumhydroxid sowie Kiesel(säure)gel und Fällungskieselsäure gut bewährt. Die drei zuletzt aufgeführten Pigmente können dabei jeweils mit Aluminium oder mit Aluminiumoxid modifiziert wie auch unmodifiziert ausgebildet sein.

Im Sinne dieser Erfindung ist das Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt mittelmolekular, sofern es als 10%-ige wässrige Lösung eine Viskosität in einem Bereich von 20 m Pas bis 50 m Pas aufweist. Die vorgenannte Viskosität wird dabei nach Brookfield (Spindel 1 / 100 rpm / 25°C) bestimmt.

Grundlage der Erfindung ist die Wahl des Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes als mindestens ein Tintenfixiermittel, das gegebenenfalls zusammen mit anderen Tintenfixiermitteln in die Tintenempfangsschicht eingebunden ist. Es ist erfundungswesentlich, daß das Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt in mittelmolekularer verzweigter Form vorliegt. Andere Ausführungsarten des Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes erweisen sich aus unterschiedlichen Gründen als ungeeignet; so verbietet sich beispielsweise die Verwendung eines niedermolekularen nicht-verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes, weil solches enthaltende Aufzeichnungsmaterialien eine zu starke Geruchsbildung durch das freie Amin aufweisen.

Die Erfinder erkannten ferner, daß das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 – bezogen auf die Gewichtsprozente von Pigment und Tintenfixiermittel in der Tintenempfangsschicht – liegen muß, wobei sich die Gewichtsprozente auf alle in der Tintenempfangsschicht eingebundenen Tintenfixiermittel bzw. Pigmente beziehen.

Für die Erfinder völlig überraschend war es, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe jedoch nur dann vollständig und überzeugend gelöst werden kann, wenn gleichzeitig zu den vorstehend ausgeführten Merkmalen das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt, bestimmt als D50-Wert (Malvern – das heißt, die Bestimmung erfolgt lt. Angaben der Pigmenthersteller unter Verwendung eines Laser-Meßgerätes der Firma Malvern, Typ Master-Sizer S).

Es ist das Verdienst der Erfinder erkannt zu haben, daß erst die vorne stehenden Merkmale in Kombination ein Aufzeichnungsmaterial ermöglichen, das diese Vielzahl geforderter Eigenschaften aufweist.

In Vergleichsuntersuchungen zeigte sich, daß bei dem Einsatz von Polydiallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid (Poly-DADMAC) als Tintenfixiermittel das „Ink-Bleeding“-Verhalten

Aufzeichnungstinte separiert und dieses Tröpfchen aus einer Düse herausstößt. Im Gegensatz dazu nutzen „BubbleJet“-Drucker ein elektrisch angesteuertes Heizlement, das kleinste Mengen einer wässrigen Tinte in einer Dampfblase entstehen läßt. Der resultierende Dampfdruck stößt das Tröpfchen aus.

Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien, die in beiden diskontinuierlichen Verfahren verwendet werden können.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten kostengünstiges Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das besonders geeignet ist, mit Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis im diskontinuierlichen Verfahren bedruckt zu werden. Insbesondere soll das neue Aufzeichnungsmaterial eine hervorragende Fixierung der aufgebrachten Tinten garantieren und so das sogenannte „Ink-Bleeding“ reduzieren. Mit der Ausrichtung des neuen Aufzeichnungsmaterials auf pigmentierte Tinten soll eine hohe Lichtbeständigkeit der aufgebrachten Druckbilder ermöglicht werden.

Da pigmentierte Tinten vorzugsweise im Posterdruck eingesetzt werden und die so geschaffenen Poster beispielsweise als Werbetafeln direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind, ist bevorzugt ein neues Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, daß sich durch eine große Stabilität gegenüber jeglicher Vergilbungsneigung auszeichnet. Schließlich soll das Aufzeichnungsmaterial eine akzeptable Naßwischfestigkeit aufgebrachter Druckbilder sicherstellen.

Nach intensiven Labor- und Produktionsversuchen erkannten die Erfinder, daß die Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren gelöst wird mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,
- das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und
- das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.

Copolymer sollen neben einer Erhöhung der Tintenfixierbarkeit Farbabweichungen aufgebrachter Druckbilder vermieden werden.

Sofern überhaupt in den dort offebarten Aufzeichnungsschichten eingesetzt, kommen als geeignete anorganische und organische Pigmente solche in Betracht, deren Teilchengröße in einem Bereich unterhalb von 4 µm liegt.

Lange Zeit wurden Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis anstelle von Tinten auf Basis organischer Farbstoffe, insbesondere von sauren Azofarbstoffen, kaum verwendet. Problematisch ist bei dieser Art von Aufzeichnungstinten die geringe Lichtbeständigkeit der organischen Farbstoffe, verbunden mit dem Problem verblassender und sich verfärbender Druckbilder, das bislang nur unbefriedigend mittels UV-Absorbern in den Aufzeichnungstinten und mittels Farbstabilisatoren in den Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien gelöst werden konnte.

Die inzwischen häufiger eingesetzten Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis sind wesentlich lichtstabilier als die zuvor diskutierten Tinten auf Basis organischer Farbstoffe, jedoch besteht bei den Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis das Problem des „Ink-Bleedings“, worunter das Verlaufen von aneinander direkt angrenzender, unterschiedlich farbiger Druckmuster ineinander direkt nach dem Druckvorgang zu verstehen ist. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist für den Einsatz mit Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis entwickelt und reduziert das Problem des „Ink-Bleedings“ signifikant.

Beim Tintenstrahldruck wird grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlichen Verfahren der Tröpfchenerzeugung unterschieden.

Das kontinuierliche Verfahren sieht einen unter Druck aus einer Düse ausgestoßenen Tintenstrahl vor, der sich aufgrund der Oberflächenspannung in einem gewissen Abstand von der Düse in sehr kleine Tröpfchen aufspaltet. Die Tröpfchen werden elektrisch aufgeladen und anschließend in Abhängigkeit von dem zu erzeugenden Druckbild durch das elektrische Feld elektronisch angesteuerter Ablenkplatten entweder in einen Auffangbehälter abgelenkt oder auf das Aufzeichnungsmaterial plaziert.

Beim diskontinuierlichen, sogenannten „Drop-on-demand“-Verfahren werden die Tintentröpfchen in Abhängigkeit von dem zu erzeugenden Druckbild nur dann erzeugt und aus einer Düse ausgestoßen, wenn auf dem Aufzeichnungsmaterial ein Bildpunkt zu erzeugen ist. Die eine Art von „Drop-on-demand“-Druckern nutzt dabei den piezoelektrischen Effekt, in dem ein elektrisch angesteuertes Piezoelement ein Tintentröpfchen vom Reservoir der

- das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12  $\mu\text{m}$  vorliegt und
- das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.

Die Erfindung umfaßt genauso ein Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahldruck-Verfahren mit einer Aufzeichnungstinte auf Pigmentbasis und mit einem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial, das entsprechend einer der weiteren, vorne beschriebenen Ausführungsformen ausgebildet sein kann.

Das neue Verfahren sieht das Bedrucken des neuen Aufzeichnungsmaterials mit „Drop-on-demand“-Druckern vor, die entweder den piezoelektrischen Effekt oder als „Bubble-Jet“-Drucker ein elektrisch angesteuertes Heizelement zur Ausstoßung kleinstter Tintentröpfchen nutzen.

Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, jeweils auf das „atro“-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. Die Abkürzung „lntro“ steht für lufttrocken, und bedeutet, sofern genutzt, daß die so gekennzeichneten Komponenten in ihrer handelsüblichen Lieferform beschrieben werden.

Folgende Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weitergehend verdeutlichen:

**Herstellung eines Substrats:**

Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlenen Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe üblicher Beischlagstoffe in üblichen Mengen mit einer flächenbezogenen Masse von 82 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Vorderseitig erhält die Papierbahn eine Stärkepräparation von 0,3 g/m<sup>2</sup>, rückseitig wird eine Stärkepräparation von 1 g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

**Grundrezeptur 1 zur Herstellung von Streichmassen für eine Tintenempfangsschicht zu erfindungsgemäßem Beispiel 1 und zu Vergleichsbeispiel 2:**

In einem Behälter werden, bezogen auf insgesamt 500 Gew.-Teile (lutto), unter ständigem Rühren folgende Komponenten eingegeben:

Komponente	%-Anteil (attro)	Feststoffgehalt [%]	%-Anteil (lutto)
Wasser	—	—	281,4 / 273,5
Natronlauge [10%-tig]	0,3	10	3,0
Pigment <sup>1</sup>	61,7	100	61,7
Optischer Aufheller	3,0	50	6,0
Mischung aus Bindemittel (PVA) <sup>2</sup> , vollverseift) und Co-Bindemittel (EVAC <sup>3</sup> )	25,7	20	128,5
Tintenfixiermittel <sup>4</sup>	9,2	50 / 35	18,4 / 26,3
Entschäumer	0,1	10	1,0
<b>Gesamt</b>	<b>100</b>	<b>20</b>	<b>500</b>

<sup>1</sup>: Pigmentmischung zweier nicht aluminiummodifizierter Kieselgels, Teilchengröße zu 80 Gew.-%: 8 µm und zu 20 Gew.-%: 10 µm

<sup>2</sup>: Polyvinylalkohol

<sup>3</sup>: Ethylen-Vinylacetat

<sup>4</sup>: Beispiel 1 / Vergleichsbeispiel 2

Als Tintenfixiermittel wird in der Streichmasse zu Beispiel 1 ein mittelmolekulares verzweigtes Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt eingesetzt. Dagegen weist die Streichmasse gemäß Vergleichsbeispiel 2 bei ansonsten gleichen Komponenten statt des

Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes ein Polydiallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid auf.

Zur Ausbildung der Tintenempfangsschichten werden die Streichmassen auf die Vorderseite der in ihrer Herstellung vorstehend beschriebenen Papierbahn mit 8,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Auf diese Weise entsteht jeweils eine Probe des erfindungsgemäßen Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 2.

Zur Untersuchung des „Ink-Bleeding“-Verhaltens wird unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers, Typ HP-DesignJet 2500 CP, der Firma Hewlett Packard und unter Benutzung von UV-Tinten des gleichen Herstellers jeweils ein Kontrolldruck auf die beiden Proben aufgebracht (Druckmodus: normal ohne Farbanpassung, Druckertreiber: gestrichene Papier, schwer). Entsprechend einer visuellen Beurteilung ist das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Probe von Beispiel 1 gut, dagegen ist das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Probe von Vergleichsbeispiel 2 als schlecht zu bewerten.

**Grundrezeptur 2 zur Herstellung von Streichmassen für eine Tintenempfangsschicht zu den erfindungsgemäßen Beispielen 3, 5, 7, 9, 11 und 13 und zu den Vergleichsbeispielen 4, 6, 8, 10, 12 und 14:**

In einem Behälter werden, bezogen auf insgesamt 500 Gew.-Teile (luto), unter ständigem Röhren folgende Komponenten eingegeben:

Komponente	%-Anteil (atro)	% Salids		% -Anteil (luto)
		Feststoffgehalt [%]	%-Anteil (luto)	
Wasser	—	—	—	278,7
Natronlauge [10%-tig] caustic	0,3	10	3,0	
Pigment (sic-inorganic filler)	58,9	100	58,9	
Optischer Aufheller optical brightener	2,9	50	5,8	
Mischung aus Bindemittel (PVA <sup>1</sup> , voll- verseift) und Co-Bindemittel (EVAC <sup>2</sup> )	24,8	20	126,6	
Tintenfixiermittel dye fixative	13,0	50	26,0	
Entschäumer defoamer	0,1	10	1,0	
Gesamt Total	100	20	500	

<sup>1</sup>: Polyvinylalkohol

<sup>2</sup>: Ethylen-Vinylacetat

Als Pigment wurde nicht aluminiummodifiziertes Kieselgel mit einem Porenvolumen von 1,2 ml/g bei folgenden mittleren Teilchengrößen und spezifischen inneren Oberflächen eingesetzt:

	Pigment 1	Pigment 2	Pigment 3
Teilchengröße [µm]	6,5	8	10
Spezifische innere Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	390	290	390

Als Tintenfixiermittel sehen die Beispiele jeweils ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt mit folgender Unterscheidung vor:

- Tintenfixiermittel A: niedermolekular, nicht verzweigt (12 m Pa·s)
- Tintenfixiermittel B: mittelmolekular, nicht verzweigt (36,5 m Pa·s)
- Tintenfixiermittel C: mittelmolekular, verzweigt (35 m Pa·s)
- Tintenfixiermittel D: hochmolekular, nicht verzweigt (91 m Pa·s)

Die in vorstehender Aufzählung der Tintenfixiermittel in Klammern stehenden Zahlen geben die Viskosität des Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes als 10%-ige wässrige Lösung wieder, gemessen nach Brookfield (Spindel 1 / 100 rpm / 25°C).

#### **Beispiele und Vergleichsbeispiele:**

Es wurden 12 Proben unterschiedlicher Aufzeichnungsmaterialien für das Tintenstrahl-Druckverfahren hergestellt.

Dazu wurden 12 unterschiedliche Streichmassen entsprechend der obigen Grundrezeptur angesetzt, wobei jedes der drei eingeführten Pigmente 1, 2 und 3 mit jedem der Tintenfixiermittel A, B, C und D kombiniert wird. Zur Ausbildung der Tintenempfangsschichten werden die Streichmassen auf die in ihrer Herstellung vorstehend beschriebenen Papierbahn aufgetragen.

Erneut wird zur Untersuchung des „Ink-Bleeding“-Verhaltens ein Tintenstrahldrucker, Typ HP-DesignJet 2500 CP, der Firma Hewlett Packard (Druckmodus: normal ohne Farbpassung, Druckertreiber: gestrichene Papier, schwer) verwendet unter Benutzung von UV-Tinten des gleichen Herstellers. Dazu wird jeweils ein Kontrolldruck auf die 12 Proben aufgebracht und das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Proben visuell beurteilt.

In Tabelle 1 sind erfindungsgemäße Beispiele mit „EB“ und Vergleichsbeispiele mit „VB“ bezeichnet. Die ermittelten Meßwerte und Beurteilungen ergeben sich aus Tabelle 1:

Tabelle 1:

Beispiel	Pigment	Tintenfixier- mittel	Viskosität der Streichmasse [Brookfield (Spindel 2 / 50 rpm / 25°C)]	Flächenbezogene Masse der Tinten- empfangsschicht [g/m <sup>2</sup> ]	„Ink-Bleeding“- Verhalten
3 EB	1	A	> 800	8,8	Befriedigend
4 VB	1	B	352	8,9	Schlecht
5 EB	1	C	380	8,7	Gut
6 VB	1	D	728	8,6	Schlecht
7 EB	2	A	> 800	8,9	Gut
8 VB	2	B	240	8,7	Schlecht
9 EB	2	C	208	8,4	Gut
10 VB	2	D	520	8,7	Schlecht
11 EB	3	A	> 800	8,8	Gut
12 VB	3	B	268	8,6	Sehr Schlecht
13 EB	3	C	288	8,8	Befriedigend
14 VB	3	D	580	8,8	Schlecht

Ausgehend von der Grundrezeptur 2 und den Tintenempfangsschicht-Komponenten gemäß Beispiel 9 wurde das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis variiert. Die so hergestellten Proben sollen hinsichtlich ihres „Ink-Bleeding“-Verhaltens und der Naßwischfestigkeit aufgebrachter Druckbilder untersucht werden.

Zur Untersuchung dieser Naßwischfestigkeit werden die Druckbilder, an denen zuvor das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Proben beurteilt wurde, mit Wasser beträufelt. Nach 2 Sekunden Einwirkzeit wischt man mehrmals mit einem Finger unter gleichbleibendem Druck über das Druckbild. Dabei sollte das Druckbild möglichst wenig, im Idealfall überhaupt nicht verwischt werden.

Für das Vergleichsbeispiel 15 und das erfindungsgemäße Beispiel 16 wird zur Reduzierung des Tintenfixiermittelanteils – bezogen auf 500 Gew.-Teile (Iutro) der Grundrezeptur 2 – eine geringere Menge an Tintenfixiermittel und somit eine größere Menge aller anderen Komponenten unter ständigem Rühren in einem Behälter eingetragen. Für das erfindungsgemäße Beispiel 17 und das Vergleichsbeispiel 18 wird zur Erhöhung des Tintenfixiermittelanteils – bezogen auf 500 Gew.-Teile (Iutro) der Grundrezeptur 2 – eine größere

Menge an Tintenfixiermittel und somit eine geringere Menge aller anderen Komponenten unter ständigem Rühren in einem Behälter eingetragen.

Die sich anschließende Herstellung der Proben und das jeweilige Aufbringen eines Kontrolldruckes geschieht entsprechend obiger Ausführungen.

Tabelle 2 gibt die eingestellten Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisse und das jeweils visuell beurteilte „Ink-Bleeding“-Verhalten der Proben sowie die Naßwischfestigkeit der aufgebrachten Druckbilder wieder. Erneut sind erfindungsgemäße Beispiele mit „EB“ und Vergleichsbeispiele mit „VB“ bezeichnet:

**Tabelle 2:**

Beispiel	Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisse	„Ink-Bleeding“-Verhalten	Naßwischfestigkeit
15 VB	1 : 10	Schlecht	Sehr gut
16 EB	1 : 5	Gut	Gut
9 EB (siehe auch Tabelle 1)	1 : 4,53	Gut	Gut
17 EB	1 : 3,3	Gut	Befriedigend
18 VB	1 : 1,5	Gut	Schlecht

Die erfindungsgemäßen Beispiele veranschaulichen besonders deutlich, daß es mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial überzeugend gelungen ist, ein kostengünstiges Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das insbesondere bei Bedruckung mit Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis eine hervorragende Fixierung der aufgebrachten Tinten garantiert und so das sogenannte „Ink-Bleeding“ reduziert, was bei den Vergleichsbeispielen nicht gegeben ist. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen ferner, daß das neue Aufzeichnungsmaterial eine akzeptable Naßwischfestigkeit aufgebrachter Druckbilder sicherstellt, wozu die Vergleichsbeispiele nicht in der Lage sind.

**Patentansprüche**

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,
  - das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12  $\mu\text{m}$  vorliegt und
  - das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von einschließlich 1 : 3 bis einschließlich 1 : 5,5 liegt.
3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht zwischen 4 und 15  $\text{g}/\text{m}^2$  liegt.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht zwischen 7 und 9  $\text{g}/\text{m}^2$  liegt.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Substrat und Tintenempfangsschicht mindestens eine Zwischenschicht angeordnet ist.
6. Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahldruck-Verfahren mit einer Aufzeichnungstinte auf Pigmentbasis und mit einem Aufzeichnungsmaterial, das ein Substrat und eine Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, umfaßt, wobei die Tintenempfangsschicht

schicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,
- das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12  $\mu\text{m}$  vorliegt und
- das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.

## Translation of Claims

1. Recording material for ink jet printing consisting of a substrate and an ink receiving layer, which is applied to at least one side of the substrate, whereby the ink receiving layer contains an amine-epichlorohydrin condensation product as well as an inorganic pigment, which is characterized in that
  - a. The ink receiving layer comprises at least one ink fixing component, which consists of a (mittelmolekularen) *mid value molecular weight* branched amine-epichlorohydrin condensation product,
  - b. the inorganic pigment is present at at least 80 weight % with a particle size in a range between 6 and 12  $\mu\text{m}$  and
  - c. the ratio of the ink fixing component to the inorganic pigment lies within the range from 1:2 to 1:6.
2. Recording material according to claim 1, characterized in that the ink fixing component to pigment ratio lies within the range of 1:3 to 1:5.5, inclusive.
3. Recording material according to either claim 1 or 2, characterized in that the (flächenbezogene Masse – translated as) *surface-related mass* of the ink receiving layer lies between 4 and 15  $\text{g}/\text{m}^2$ .
4. Recording material according to either claim 1 or 2, characterized in that the (flächenbezogene Masse) *surface-related mass* of the ink receiving layer lies between 7 and 9  $\text{g}/\text{m}^2$ .
5. Recording material according to claims 1 through 4, characterized in that at least one intermediate layer is arranged between the substrate and the ink receiving layer.
6. A procedure for the recording (of an image, implied) using the (diskontinuierlichen) *discontinuous* ink jet printing method with a pigment-based recording ink and with a recording material, which comprises a substrate and an ink receiving layer, which is applied on at least one side of the substrate, whereby the ink receiving layer contains an amine-epichlorohydrin condensation product as well as an inorganic pigment, characterized in that
  - a. The ink receiving layer exhibits at least one ink-fixing moiety, which consists of a (mittelmolekularen) *mid value molecular weight* branched amine-epichlorohydrin condensation product,
  - b. The inorganic pigment is present at at least 80 weight % with a particle size in a range between 6 and 12  $\mu\text{m}$  and,
  - c. The ratio of the ink fixing component to the inorganic pigment lies in a range from 1:2 to 1:6.